

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-119208

(P2000-119208A)

(43) 公開日 平成12年4月25日 (2000.4.25)

(51) Int.Cl.⁷

C 0 7 C 43/20

41/01

識別記号

F I

C 0 7 C 43/20

41/01

テマコード* (参考)

D 4 H 0 0 6

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平10-290623

(22) 出願日

平成10年10月13日 (1998. 10. 13)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 武元 一樹

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住

友化学工業株式会社内

(72) 発明者 井上 博貴

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住

友化学工業株式会社内

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外1名)

Fターム(参考) 4H006 AA02 AB76 AC43 BC10 BC16

BC31 BE03 BE63 BJ30 BP30

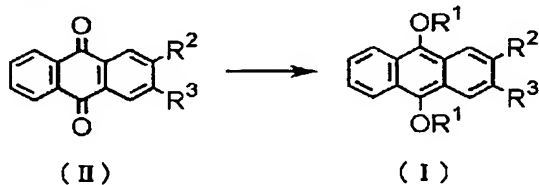
FC54

(54) 【発明の名称】 アントラセン誘導体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 工業的に有利な方法でアントラセン誘導体を製造する。

【解決手段】 次式

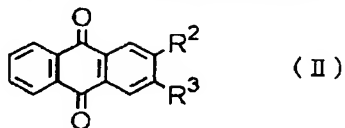


(式中、R¹ はメチル又はエチルを表し、R² 及びR³ は互いに独立に、水素又は低級アルキルを表す) による還元アルキル化に際し、アルコールを含む反応媒体中、式 (II) のアントラキノン系化合物を、それに対して 1.25 ~ 2 モル倍のハイドロサルファイトと反応させ、次いで 50℃ 以下の温度で pH 9 以上に保って、ジメチル硫酸及びジエチル硫酸から選ばれるアルキル化剤と反応させる。さらに、式 (I) 中、R¹ がメチルのときは、R² 及びR³ が互いに独立に低級アルキルであり、R¹ がエチルのときは、R² 及びR³ の一方が低級

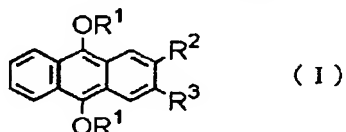
アルキルであり、他方が水素又は低級アルキルであるアントラセン誘導体も提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】アルコールを含む反応媒体中で、式 (II)



(式中、R² 及び R³ は互いに独立に、水素又は低級アルキルを表す) で示されるアントラキノン系化合物を、それに対して 1.25 ~ 2 モル倍のハイドロサルファイトと反応させ、次いで 50℃ 以下の温度で pH 9 以上に保って、ジメチル硫酸及びジエチル硫酸から選ばれるアルキル化剤と反応させることを特徴とする、式 (I)



(式中、R¹ はメチル又はエチルを表し、R² 及び R³ は前記の意味を表す) で示されるアントラセン誘導体の製造方法。

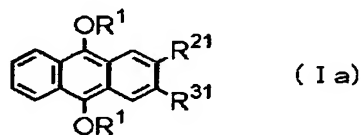
【請求項 2】ハイドロサルファイトが、式 (II) のアントラキノン系化合物に対して 1.4 ~ 1.7 モル倍用いられる請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】反応媒体が、アルコールと水の混合物である請求項 1 又は 2 記載の方法。

【請求項 4】アルキル化剤が、式 (II) のアントラキノン系化合物に対して 3 モル倍以上用いられる請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】アルキル化剤との反応が、pH 9 ~ 10 に保って行われる請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】式 (Ia)



(式中、R¹ はメチル又はエチルを表し、R¹ がメチルのとき、R²¹ 及び R³¹ は互いに独立に低級アルキルを表し、R¹ がエチルのとき、R²¹ 及び R³¹ の一方は低級アルキルを表し、他方は水素又は低級アルキルを表す) で示されるアントラセン誘導体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセンのような 9,10-ジアルコキシアントラセン化合物の製造方法に関するものである。2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセンは、例えば、特公昭 49-36260 号公報や特開平 10-213905 号公報で、感光性組成物やレジスト組成物の増感剤として知られている。本発明はまた、このような増感剤と

(2)

特開 2000-119208

2

して有用である新規な 9,10-ジアルコキシアントラセン化合物自体にも向けられている。

【0002】

【従来の技術】9,10-ジアルコキシアントラセン化合物の製造には、従来から、アントラキノン系化合物を還元アルキル化する方法が知られており、例えば、U. Seitz et al., Synthesis, 686-688 (1986) には、水/塩化メチレン二相系で、還元剤としてハイドロサルファイトを、またアルキル化剤としてヨウ化メチルを用いる方法が報告されている。しかしながら、この方法は、ハロゲン系溶媒による環境汚染の懸念があり、さらには高価なアルキル化剤を用いるなど、工業的製法として十分満足のいくものとは言い難い。

【0003】また、T. R. Criswell et al., J. Org. Chem., 39, 770-774 (1974) には、還元剤として水素化ほう素ナトリウムを用いる方法が報告されている。しかしながら、この方法は、還元剤が高価であること及び、還元が進みすぎてアントロン誘導体あるいはアントラセン環まで反応が進行する可能性があることから、やはり工業的製法として十分満足のいくものとは言い難い。

【0004】

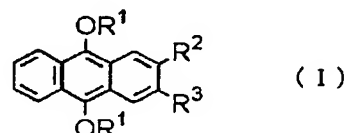
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、アントラセン誘導体を、工業的に十分満足しうる方法で製造することにある。

【0005】本発明者らは、かかる目的を達成すべく鋭意研究を行った結果、還元剤としてハイドロサルファイト (Na₂S₂O₄: 亜ジチオン酸ナトリウムともいう) を用い、アルキル化剤としてジメチル硫酸又はジエチル硫酸を用いて、アントラキノン化合物を還元アルキル化する方法を見出し、さらにはこの方法を、アルコール媒体中で、アントラキノン化合物に対するハイドロサルファイトの仕込み比、並びにアルキル化反応における温度及び pH を適切に管理して行うことにより、アントラセン誘導体が収率よく得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

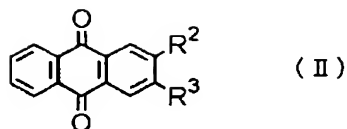
【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、次式 (I)

【0007】



【0008】(式中、R¹ はメチル又はエチルを表し、R² 及び R³ は互いに独立に、水素又は低級アルキルを表す) で示されるアントラセン誘導体を製造するに際し、アルコールを含む反応媒体中で、次式 (II)

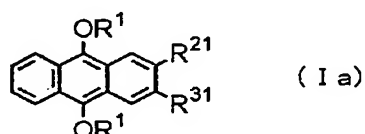
【0009】



【0010】(式中、 R^2 及び R^3 は前記の意味を表す)で示されるアントラキノン系化合物を、それに対して1.25～2モル倍のハイドロサルファイトと反応させ、次いで50℃以下の温度でpH9以上に保って、ジメチル硫酸及びジエチル硫酸から選ばれるアルキル化剤と反応させる方法を提供するものである。

【0011】式(I)で示されるアントラセン誘導体のなかでも、ある種のもは新規である。したがって本発明はまた、次式(Ia)で示されるアントラセン誘導体をも提供する。

【0012】



【0013】式中、 R^1 はメチル又はエチルを表し、 R^1 がメチルのとき、 R^{21} 及び R^{31} は互いに独立に低級アルキルを表し、 R^1 がエチルのとき、 R^{21} 及び R^{31} の一方は低級アルキルを表し、他方は水素又は低級アルキルを表す。

【0014】

【発明の実施の形態】式(I)及び式(Ia)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^{21} 及び R^{31} 又は R^1 が低級アルキルである場合、かかる低級アルキルとしては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル及びヘキシルのような炭素数1～6程度のものを挙げることができる。

【0015】本発明では、式(II)で示されるアントラキノン系化合物を還元アルキル化する際に、還元剤としてハイドロサルファイトを用いる。ハイドロサルファイトの量は、式(II)のアントラキノン系化合物に対して、1.25～2モル倍の範囲であり、好ましくは1.4～1.7モル倍の範囲である。ハイドロサルファイトの量が少なすぎると、原料である式(II)のアントラキノン系化合物の残存量が多くなり、またハイドロサルファイトの量が多すぎると、還元が進みすぎて副生成物を生じる。

【0016】この反応はアルコールを含む媒体中で行われ、アルコールとしては、メタノール、エタノール、イ*

*ソプロパノールなどが用いられる。特にメタノール又はエタノールが好ましい。この反応における媒体は、アルコールだけでもよいが、他の媒体、例えば水が混合されていてもよい。この還元反応は、通常塩基性条件下で行われ、塩基性条件とするために水酸化ナトリウムや水酸化カリウムのような塩基性化合物が添加されるが、その塩基性化合物を水溶液の形で添加すれば、アルコールと水の混合媒体となる。この還元反応は、通常0～50℃程度の温度で行うことができる。

10 【0017】こうして式(II)のアントラキノン系化合物を還元した後は、アルキル化反応を行う。この際、先の還元反応に用いた還元剤は、そのまま反応系内に残っていて差し支えない。ここで用いるアルキル化剤は、ジメチル硫酸又はジエチル硫酸である。アルキル化剤の量は他の反応条件によって変わるが、式(II)のアントラキノン系化合物に対して、通常は3モル倍以上、好ましくは4モル倍以上用いられる。このアルキル化反応は、先の還元反応と同じアルコールを含む媒体中で行うことができる。

20 【0018】アルキル化反応は、50℃以下の温度で行われる。反応温度が高くなると、反応系の攪拌状態が悪くなり、また副反応も起こりやすくなる。反応温度が低くなると、反応の進行が遅くなるので、通常は10℃以上の温度が採用され、また常温、例えば20℃以上とするのが有利である。この反応においては、pH9以上の塩基性条件が採用される。アルキル化反応におけるpHが低くなると、原料の残存が認められるようになる。好ましくはpH9～12、さらに好ましくはpH9～10に保って、反応が行われる。塩基性条件とするために、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムのような塩基性化合物が用いられる。これらの塩基性化合物は、通常水溶液の形で系内に加えられる。

【0019】アルキル化反応の時間は、反応温度などによっても変わりうるが、一般には2～24時間程度である。反応終了後は、溶媒抽出、濃縮、再結晶など、通常の後処理操作を施すことにより、式(I)で示されるアントラセン誘導体を得ることができる。

【0020】原料となる式(II)のアントラキノン系化合物及びそれから得られる式(I)のアントラセン誘導体の代表例を挙げると、表1のとおりである。式(I)のアントラセン誘導体のうち、式(Ia)に相当するものは、表1の備考欄に(Ia)と表示した。

【0021】

【表1】

式(II)	式(I)	備考
アントラquin	9,10-ジメチルアントラセン	
	9,10-ジエチルアントラセン	
2-メチルアントラquin	2-メチル-9,10-ジメチルアントラセン	

	2-メチル-9, 10-ジ-エトキシアントラセン	(Ia)
2-エチルアントラキノ	2-エチル-9, 10-ジ-メトキシアントラセン	
	2-エチル-9, 10-ジ-エトキシアントラセン	(Ia)
2-プロピルアントラキノ	2-プロピル-9, 10-ジ-メトキシアントラセン	
	2-プロピル-9, 10-ジ-エトキシアントラセン	(Ia)
2-ブチルアントラキノ	2-ブチル-9, 10-ジ-メトキシアントラセン	
	2-ブチル-9, 10-ジ-エトキシアントラセン	(Ia)
2-tert-ブチルアントラキノ	2-tert-ブチル-9, 10-ジ-メトキシアントラセン	
	2-tert-ブチル-9, 10-ジ-エトキシアントラセン	(Ia)
2-ヘキシルアントラキノ	2-ヘキシル-9, 10-ジ-メトキシアントラセン	
	2-ヘキシル-9, 10-ジ-エトキシアントラセン	(Ia)
2, 3-ジ-メチルアントラキノ	2, 3-ジ-メチル-9, 10-ジ-メトキシアントラセン	(Ia)
	2, 3-ジ-メチル-9, 10-ジ-エトキシアントラセン	(Ia)
2, 3-ジ-エチルアントラキノ	2, 3-ジ-エチル-9, 10-ジ-メトキシアントラセン	(Ia)
	2, 3-ジ-エチル-9, 10-ジ-エトキシアントラセン	(Ia)

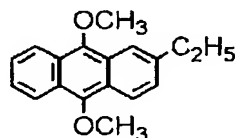
【0022】

【実施例】次に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらによって限定されるものではない。例中、含有量を表す%は、特にことわらないかぎり重量基準である。

【0023】実施例1 (2-エチル-9, 10-ジメトキシアントラセンの合成)

メタノール390kg中に2-エチルアントラキノン65kg (275mol) を懸濁し、28%水酸化ナトリウム水溶液120kg (840mol) を加えた。そこにヒドロサルファイト77.5kg (445mol) を添加し、30~40℃で30分間攪拌した。次に、pHコントローラーの設定値をpH9~10とし、28%水酸化ナトリウム水溶液でpH調整をしながら、40±5℃の温度で、ジメチル硫酸175kg (1,387mol) を2時間かけて添加した。ジメチル硫酸の添加終了後、さらに温度33±2℃、pH9~10で15.5時間攪拌して、熟成した。ジメチル硫酸の添加開始から熟成終了までにpH調整に要した28%水酸化ナトリウム水溶液は、168kg (1,176mol) であった。その後、純水で希釈し、トルエンで抽出して分液し、トルエン層を洗浄した後、濃縮した。メタノールを加え、冷却して晶析し、析出した結晶を濾過、洗浄し、乾燥して、次式に相当する2-エチル-9, 10-ジメトキシアントラセンを57.0kg得た。収率77.8%。

【0024】



【0025】融点: 117~119℃

¹H-NMR δ ppm (CDCl₃): 1.38 (3H, t, J=7. 50

6Hz, CH₃), 2.86 (2H, q, J=7.6Hz, CH₂), 4.11 (6H, s, OCH₃), 7.36-7.40 (1H, m, arom. H), 7.45-7.49 (2H, m, arom. H), 8.05 (1H, m, arom. H), 8.21-8.29 (3H, m, arom. H).

【0026】得られた2-エチル-9, 10-ジメトキシアントラセンは、融点及びNMRスペクトルが標品と一致した。

【0027】比較例1 (反応温度の影響)

メタノール300g中に2-エチルアントラキノン50.0g (0.21mol) を懸濁し、28%水酸化ナトリウム水溶液90.7g (0.63mol) を加えた。そこにヒドロサルファイト59.0g (0.34mol) を添加し、30~40℃で30分間攪拌した。次に、pHコントローラーの設定値をpH9~10とし、28%水酸化ナトリウム水溶液でpH調整をしながら、50~60℃の温度で、ジメチル硫酸80.1g (0.64mol) を1時間かけて添加した。ジメチル硫酸の添加終了後、さらに同温度及び同pHで2時間攪拌し、熟成した。ジメチル硫酸の添加開始から熟成終了までにpH調整に要した28%水酸化ナトリウム水溶液は、70.8g (0.50mol) であった。この場合はスラリー性が悪く、攪拌状態は不良であった。純水で希釈後、トルエンで抽出して分液し、トルエン層を洗浄した後、濃縮して、濃縮マスを53.4g得た。この濃縮マスを液体クロマトグラフィーで分析した結果、2-エチル-9, 10-ジメトキシアントラセンと副生成物である2-エチル-9-メトキシアントラセン及び2-エチル-10-メトキシアントラセンとの面積比は、約1:1であった。

【0028】比較例2 (pHの影響)

メタノール300g中に2-エチルアントラキノン50.0g (0.21mol) を懸濁し、28%水酸化ナトリウム水溶液90.7g (0.63mol) を加えた。そこに

ハイドロサルファイト59.0g(0.34モル)を添加し、30～40℃で30分間攪拌した。次に、pHコントローラーの設定値をpH8～9とし、28%水酸化ナトリウム水溶液でpH調整をしながら、50～60℃の温度で、ジメチル硫酸109.3g(0.87モル)を2時間かけて添加した。ジメチル硫酸の添加終了後、さらに同温度及び同pHで2時間攪拌し、熟成した。ジメチル硫酸の添加開始から熟成終了までにpH調整に要した28%水酸化ナトリウム水溶液は、120.0g(0.84モル)であった。その後、純水で希釈し、トルエンで抽出して分液した。この場合は、残存原料であるトルエン不溶分が多く、このトルエン不溶分はトルエン層中に懸濁した状態であった。懸濁物を含むトルエン層を洗浄した後、濃縮して、濃縮マスを28.7g得た。この濃縮マスを液体クロマトグラフィーで分析した結果、2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセンと原料2-エチルアントラキノンの面積比は、約1:1であった。

【0029】比較例3(ハイドロサルファイトの仕込み比の影響)

メタノール300g中に2-エチルアントラキノン50.0g(0.21モル)を懸濁し、28%水酸化ナトリウム水溶液90.7g(0.63モル)を加えた。そこにハイドロサルファイト46.1g(0.26モル)を添加し、30～40℃で30分間攪拌した。次に、pHコントローラーの設定値をpH9～10とし、28%水酸化ナトリウム水溶液でpH調整をしながら、30～40℃の温度で、ジメチル硫酸93.3g(0.74モル)を1時間かけて添加した。ジメチル硫酸の添加終了後、さらに同温度及び同pHで2時間攪拌し、熟成した。ジメチル硫酸の添加開始から熟成終了までにpH調整に要した28%水酸化ナトリウム水溶液は、157.1g(1.1*

*0モル)であった。その後、純水で希釈し、トルエンで抽出して分液した。この場合も、残存原料であるトルエン不溶分がトルエン層中に懸濁していた。懸濁物を含むトルエン層を洗浄した後、濃縮して、濃縮マスを35.1g得た。この濃縮マスを液体クロマトグラフィーで分析した結果、2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセンと原料2-エチルアントラキノンの面積比は、約1:1であった。

【0030】比較例4(ハイドロサルファイトの仕込み比の影響)

メタノール400g中に2-エチルアントラキノン100g(0.42モル)を懸濁し、28%水酸化ナトリウム水溶液300g(2.10モル)を加えた。そこにハイドロサルファイト295g(1.69モル)を添加し、30～40℃で30分間攪拌した。次に、pHコントローラーの設定値をpH9～10とし、28%水酸化ナトリウム水溶液でpH調整をしながら、ジメチル硫酸214g(1.70モル)を比較例3と同様に反応させた。ジメチル硫酸の添加開始から熟成終了までにpH調整に要した28%水酸化ナトリウム水溶液は、190g(1.33モル)であった。さらに比較例3と同様の後処理を行って、濃縮マスを146g得た。この濃縮マスを液体クロマトグラフィーで分析した結果、2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセンと副生成物である2-エチル-9-メトキシアントラセン及び2-エチル-10-メトキシアントラセンとの面積比は、約2:3であった。

【0031】以上の実施例1及び比較例1～4における主な変数と結果を表2に示す。

【0032】

【表2】

	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
2-エチルアントラキノン	65 kg (275 モル)	50.0 g (0.21 モル)	50.0 g (0.21 モル)	50.0 g (0.21 モル)	100 g (0.42 モル)
ハイドロサルファイト	77.5 kg (445 モル)	59.0 g (0.34 モル)	59.0 g (0.34 モル)	46.1 g (0.26 モル)	295 g (1.69 モル)
モル比	1.6	1.6	1.6	1.2	4.0
アルキル化反応					
ジメチル硫酸	175 kg (1.387 モル)	80.1 g (0.64 モル)	109.3 g (0.87 モル)	93.3 g (0.74 モル)	214 g (1.70 モル)
28% NaOH	288 kg (2.016 モル)	161.5 g (1.13 モル)	210.7 g (1.47 モル)	247.8 g (1.73 モル)	490 g (3.43 モル)
設定pH	9-10	9-10	8-9	9-10	9-10
添加温度	40±5℃	50-60℃	50-60℃	30-40℃	30-40℃
熟成温度	33±2℃	同上	同上	同上	同上

結果 収率77.8% 選択性不良 原料残存多 原料残存多 副生成物多

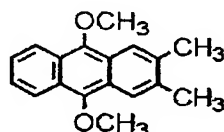
・ ハイドロサルファイトのモル比は、対 2-エチルアントラキノン。

・ 28% NaOH の量は、反応開始前の仕込み量と pH 調整に要した量の合計。

【0033】実施例 2 (2, 3-ジメチル-9, 10-ジメトキシアントラセンの合成)

2, 3-ジメチルアントラキノン 5.0 g (0.02 モル) をエタノール 50 g に懸濁し、30%水酸化ナトリウム水溶液 8.5 g (0.064 モル) を加えた。そこにハイドロサルファイト 6.2 g (0.036 モル) を添加し、30~40℃で30分間攪拌した。次に、pH コントローラーの設定値を pH 9~10 とし、30%水酸化ナトリウム水溶液で pH 調整をしながら、40±5℃の温度で、ジメチル硫酸 10.7 g (0.085 モル) を 30 分かけて添加した。ジメチル硫酸の添加終了後、さらに温度 33±2℃、pH 9~10 で 2 時間攪拌して、熟成した。ジメチル硫酸の添加開始から熟成終了までに pH 調整に要した 30%水酸化ナトリウム水溶液は、8.5 g (0.064 モル) であった。その後、純水で希釈し、トルエンで抽出して分液し、トルエン層を洗浄した後、濃縮した。メタノールを加え、冷却して晶析し、析出した結晶を濾過、洗浄し、乾燥して、次式に相当する 2, 3-ジメチル-9, 10-ジメトキシアントラセンを 4.1 g 得た。収率 72.7%。

【0034】



【0035】融点： 79~81℃

¹H-NMR δ ppm (CDCl₃) : 2.51 (6H, s, CH₃), 4.10 (6H, s, OCH₃), 7.42-7.46 (2H, m, arom. H), 8.03-8.08 (2H, m, arom. H), 8.24-8.27 (2H, m, arom. H).

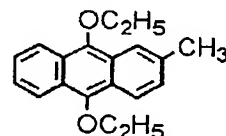
FD-MS : 266 (M⁺)

【0036】実施例 3 (2-メチル-9, 10-ジエトキシアントラセンの合成)

2-メチルアントラキノン 12.5 g (0.056 モル) をエタノール 70 g に懸濁した後、30%水酸化ナトリウム水溶液 25 g (0.19 モル) 及びハイドロサルファイト 15.7 g (0.09 モル) を加え、40℃で30分間攪拌した。次に、pH コントローラーの設定値を pH 9~10 とし、30%水酸化ナトリウム水溶液で pH 調整をしながら、40±5℃の温度で、ジエチル硫酸 34.7 g (0.23 モル) を 30 分かけて添加した。ジエチル硫酸の添加終了後、さらに同温度及び同 pH で 2 時間攪拌して熟成した。ジエチル硫酸の添加開始から熟成終了まで、pH 調整に 30%水酸化ナトリウム水溶液を 20 g (0.15 モル) 要した。反応終了後、水で希釈 * 50

* し、酢酸エチルで抽出して有機層を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮して、次式に相当する 2-メチル-9, 10-ジエトキシアントラセンを 13.7 g 得た。収率 86.9%。

【0037】



【0038】融点： 54~55℃

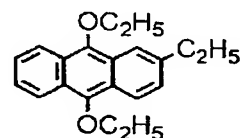
¹H-NMR δ ppm (CDCl₃) : 1.61 (3H, t, J=7.2 Hz, CH₃), 1.63 (3H, t, J=7.2 Hz, CH₃), 2.56 (3H, s, CH₃), 4.23 (2H, q, J=7.2 Hz, CH₂), 4.24 (2H, q, J=7.2 Hz, CH₂), 7.24-7.32 (1H, m, arom. H), 7.42-7.46 (2H, m, arom. H), 8.01 (1H, m, arom. H), 8.21-8.27 (3H, m, arom. H).

FD-MS : 280 (M⁺)

【0039】実施例 4 (2-エチル-9, 10-ジエトキシアントラセンの合成)

2-エチルアントラキノン 11.8 g (0.05 モル) をエタノール 60 g に懸濁した。以下、30%水酸化ナトリウム水溶液 20 g (0.15 モル) 及びハイドロサルファイト 13.9 g (0.08 モル) を用いた反応並びにジエチル硫酸 30.8 g (0.20 モル) 及び 30%水酸化ナトリウム水溶液を用いた反応を実施例 3 に準じて行った。pH 調整に要した 30%水酸化ナトリウム水溶液は 20 g (0.15 モル) であった。さらに実施例 3 と同様の後処理を施して、次式に相当する 2-エチル-9, 10-ジエトキシアントラセンを 12.0 g 得た。収率 81.6%。

【0040】



【0041】融点： 55~56℃

¹H-NMR δ ppm (CDCl₃) : 1.38 (3H, t, J=7.6 Hz, CH₃), 1.62 (3H, t, J=7.2 Hz, CH₃), 1.63 (3H, t, J=7.2 Hz, CH₃), 2.87 (2H, q, J=7.6 Hz, CH₂), 4.24 (4H, q, J=7.2 Hz, CH₂), 7.25-7.37 (1H, m, arom. H), 7.42-7.46 (2H, m, arom. H), 8.04 (1H, m, arom. H), 8.20-8.28 (3H, m, arom. H).

FD-MS : 294 (M⁺)

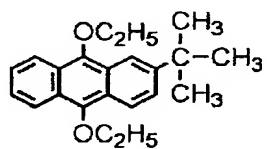
【0042】実施例 5 (2-tert-ブチル-9, 10-

11

ジエトキシアントラセンの合成)

2-tert-ブチルアントラキノン 13.2 g (0.05 モル) をエタノール 70 g に懸濁した。以下、30%水酸化ナトリウム水溶液 20 g (0.15 モル) 及びヒドロサルファイト 13.9 g (0.08 モル) を用いた反応並びにジエチル硫酸 30.8 g (0.20 モル) 及び 30%水酸化ナトリウム水溶液を用いた反応を実施例 3 に準じて行った。pH 調整に要した 30%水酸化ナトリウム水溶液は 20 g (0.15 モル) であった。さらに実施例 3 と同様の後処理を施して、次式に相当する 2-tert-ブチル-9,10-ジエトキシアントラセンを 14.0 g 得た。収率 86.9%。

【0043】



* 【0044】 融点: 82~84℃

¹H-NMR δ ppm (CDCl₃): 1.46 (9H, s, t-Bu), 1.61 (3H, t, J=7.2Hz, CH₂), 1.63 (3H, t, J=7.2Hz, CH₂), 4.24 (2H, q, J=7.2Hz, CH₂), 4.25 (2H, q, J=7.2Hz, CH₂), 7.42-7.46 (2H, m, arom. H), 7.53-7.59 (1H, m, arom. H), 8.19-8.27 (4H, m, arom. H).

FD-MS: 322 (M⁺)

【0045】

【発明の効果】式 (I) 又は式 (Ia) で示されるアントラセン誘導体は、レジストなどの感光性組成物における増感剤として有用であり、本発明によれば、このような有用なアントラセン誘導体を工業的に製造することができる。

*

THIS PAGE BLANK (USPTO)